

# NGHIÊN CỨU HOẠT HÓA QUẶNG ĐUÔI BAUXITE TẠI MỎ BẢO LỘC, LÂM ĐỒNG THÀNH VẬT LIỆU HẤP PHỤ

Trần Thị Ngọc Mai\*, Trần Thị Thúy Nhân

Trường Đại học Công nghiệp Thực phẩm TP.HCM

\*Email: maittn@hufi.edu.vn

Ngày gửi bài: 9/9/2020; Ngày chấp nhận đăng: 02/12/2020

## TÓM TẮT

Trong nghiên cứu này, quặng đuôi bauxite thải bỏ tại mỏ Bảo Lộc, Lâm Đồng được hoạt hóa thành chất hấp phụ. Quá trình hoạt hóa hóa học được thực hiện bằng axit  $H_2SO_4$  2M để loại bỏ các tạp chất có trong cấu trúc của quặng đuôi và hoạt hóa vật lý ở nhiệt độ cao giúp hình thành cấu trúc xốp nhằm phù hợp với yêu cầu về diện tích bề mặt riêng lớn của vật liệu hấp phụ. Các yếu tố ảnh hưởng đến dung lượng hấp phụ gồm lượng axit, thời gian hoạt hóa, nhiệt độ nung và thời gian nung được khảo sát. Phương pháp đáp ứng bề mặt được sử dụng để tối ưu hóa quá trình hoạt hóa, kết hợp với phần mềm Design Expert 11 để thiết kế thí nghiệm và tính toán mô hình hồi quy. Mô hình tương thích với các số liệu thực nghiệm và có hệ số tương quan  $R^2$  đạt 0,99 đã được xây dựng. Vật liệu hấp phụ được chế tạo ở điều kiện thích hợp là lượng axit thêm vào 4,7 mL/g, thời gian phản ứng trong 5,7 giờ, sau đó tiến hành nung ở nhiệt độ 535 °C trong thời gian nung là 1,37 giờ. Sản phẩm này có khả năng hấp phụ phosphate với dung lượng hấp phụ đạt 0,599 mgP/g. Do đó, nghiên cứu đã tận thu quặng đuôi thải bỏ để sử dụng làm chất hấp phụ trong xử lý nước thải nên vừa có ý nghĩa môi trường, vừa đem lại giá trị kinh tế.

*Từ khóa:* Bauxite, hấp phụ, hoạt hóa, quặng đuôi, tối ưu hóa.

## 1. MỞ ĐẦU

Nhôm là một kim loại có nhiều ứng dụng trong cuộc sống, được sản xuất từ quặng bauxite. Loại quặng này có thành phần chính là  $Al_2O_3$  (40-60%),  $Fe_2O_3$  (20-25%),  $SiO_2$  (5-20%) [1, 2], quặng thô khai thác từ các mỏ được tuyển rửa bằng nước để thu hồi quặng tinh, vật liệu thải bỏ trong quá trình tuyển khoáng này gọi là quặng đuôi. Quặng tinh được thu hồi với tỷ lệ khoảng 40-50% theo khối lượng phụ thuộc vào chất lượng quặng [3]. Đặc tính của loại quặng đuôi này là có độ kiềm cao (pH 10) và tỷ lệ cao các oxit kim loại như sắt, nhôm thay đổi theo chất lượng quặng thô, quá trình khai thác và chế biến [1, 2]. Sau quá trình tuyển khoáng, quặng đuôi thường ở dạng bùn loãng (chứa 40-80% nước) được bơm vào các hồ chứa lớn. Loại quặng đuôi này phát sinh với khối lượng lớn, có tính kiềm dẫn đến khả năng gây nhiễm bẩn nguồn nước ngầm, nước mặt nên cần được quan tâm nghiên cứu. Các giải pháp cụ thể đã được đề xuất như sau:

- i) thải bỏ chưa qua xử lý: gây ô nhiễm môi trường và mất cân bằng hệ sinh thái;
- ii) chôn lấp bùn khô sau khi lắng tách nước trong các hồ chứa lớn: lãng phí tài nguyên, tính an toàn không cao vì có tiềm năng đe dọa hệ sinh thái khu vực xung quanh do khối lượng bùn tạo ra lớn, tiềm ẩn nguy cơ hồ chứa bị nứt, vỡ [4].

iii) chôn lấp sau khi trung hòa: hiệu quả trung hòa của các loại axit khác nhau đã được nghiên cứu, sau khi trung hòa, bã thải an toàn do sự biến đổi tính chất kiềm [2, 5]. Biện pháp này vẫn lãng phí tài nguyên và tiêu hao lượng lớn hóa chất dùng để trung hòa.

iv) tận thu: hợp lý nhất, có ý nghĩa môi trường và kinh tế, như thu hồi kim loại với hàm lượng cao như sắt, nhôm, titan [1, 3]; chiết xuất các nguyên tố đất hiếm như Sc, Y, La, Ce, Nd và Dy [3, 6]; sản xuất vật liệu như gạch, thủy tinh, gốm sứ, vật liệu che phủ [7].

Quặng đuôi bauxite được tận thu để sản xuất các sản phẩm ứng dụng trong lĩnh vực xây dựng hay trong xử lý môi trường vẫn còn hạn chế [3, 6, 7]. Giải pháp chủ yếu vẫn là lắng tách nước trong các hồ chứa lớn, trung hòa, thải bỏ trực tiếp vào môi trường tự nhiên. Loại bùn thải này thải bỏ với khối lượng lớn nên làm tiêu hao nhiều hóa chất trung hòa, có nguy cơ xảy ra các sự cố môi trường nên cần được quan tâm giải quyết triệt để [4, 5].

Sản lượng alumin của Việt Nam năm 2015 đạt 6,0-8,5 triệu tấn/năm, dự kiến năm 2025 đạt 13-18 triệu tấn/năm [8], do đó quặng đuôi tuyển rửa bauxite sẽ tạo ra với khối lượng lớn, khoảng 6-9 triệu tấn/năm vào năm 2025 tính theo tỷ lệ thu hồi 50% quặng tinh. Tại mỏ bauxite Bảo Lộc - Lâm Đồng có công suất thiết kế 200.000 tấn quặng tinh/năm từ năm 2007 [8]. Tại đây, quặng đuôi đang được chứa trong các hồ lớn xung quanh khu vực khai thác, tiềm năng nguy cơ mất an toàn cho khu vực dân cư và hệ sinh thái xung quanh, quặng đuôi cũng chưa được tận thu cho mục đích khác gây lãng phí tài nguyên. Do đặc trưng là độ kiềm cao và hàm lượng các oxit kim loại sắt, nhôm cao nên quặng đuôi bauxite đã được ứng dụng trong lĩnh vực môi trường như làm vật liệu lọc và vật liệu hấp phụ. Các nghiên cứu tận thu loại quặng đuôi này còn rất hạn chế do chưa xây dựng được quy trình tận thu một cách hoàn thiện, cũng như chưa đánh giá đầy đủ các yếu tố ảnh hưởng. Do đó, việc tận thu quặng đuôi tại mỏ bauxite Bảo Lộc - Lâm Đồng được lựa chọn thực hiện nhằm đưa ra giải pháp giải quyết vấn đề cấp bách này.

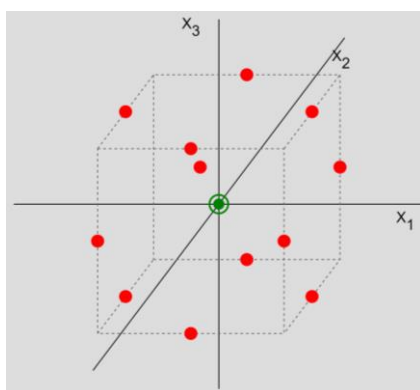
Nghiên cứu chế tạo vật liệu lọc từ quặng đuôi lấy mẫu tại Bảo Lộc - Lâm Đồng được thực hiện khi nung ở 600 °C trong 2 giờ, vật liệu sau khi nung có khả năng xúc tác quá trình lọc với hiệu quả cao [9]. Nghiên cứu chỉ dừng ở bước xác định khả năng ứng dụng làm vật liệu lọc nước, việc kiểm tra các thành phần, đặc trưng, tính chất vật liệu này chưa được thực hiện. Sản phẩm chỉ ứng dụng mục đích lọc nước nên cũng có hạn chế về phạm vi khi xử lý môi trường. Ở một nghiên cứu khác, vật liệu hấp phụ dạng viên được chế tạo từ quặng đuôi Bảo Lộc được bổ sung  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , cao lanh, vật liệu này được ứng dụng xử lý kim loại nặng cho thấy hiệu quả tốt hơn than hoạt tính [10]. Ngoài ra, còn có nhiều nghiên cứu sử dụng bùn đỏ (bã thải bauxite trong quá trình sản xuất nhôm bằng công nghệ Bayer thủy luyện) để chế tạo chất hấp phụ crom(VI), florua, phosphate và chất màu xử lý nước thải [11], hoặc sản xuất vật liệu xây dựng như gạch, khuôn đúc [12].

Ở một nghiên cứu khác của cùng nhóm tác giả, quặng đuôi đã được tận thu loại để chiết tách hỗn hợp phen làm chất keo tụ xử lý nước thải [13]. Các yếu tố ảnh hưởng đến hiệu quả chiết tách đã được nghiên cứu, sản phẩm cho thấy khả năng xử lý nước thải tương đương các loại phen thương mại. Đây là một hướng khác để tận thu quặng đuôi, còn trong nghiên cứu này tiếp tục tận thu quặng đuôi để tạo sản phẩm có khả năng hấp phụ xử lý nước thải.

Trong nghiên cứu của Vũ Xuân Minh và cộng sự, bùn đỏ Tân Rai được hoạt hóa để xử lý một số anion trong nước [11], gồm crom(VI), florua, phosphate và chất màu. Tác giả chỉ khảo sát phương pháp hoạt hóa và nhiệt độ nung, ngoài ra còn các yếu tố khác như nhiệt độ hoạt hóa, thời gian hoạt hóa và thời gian nung cố định. Nghiên cứu tập trung vào việc xác định động học hấp phụ crom(VI), florua, phosphate và chất màu. Weiwei Huang và cộng sự nghiên cứu loại bỏ phosphate trong nước thải bằng bùn đỏ [14], vật liệu sử dụng là bùn đỏ được hoạt hóa nhưng chỉ mới dừng lại ở việc khảo sát phương pháp hoạt hóa, pH dung dịch và nhiệt độ nung và khảo sát độc lập từng yếu tố. Mặt khác, các nghiên cứu trên sử dụng vật liệu là bùn đỏ, còn với quặng đuôi bauxite chưa có khảo sát cụ thể.

Do đó, trong nghiên cứu này nhóm tác giả đã tập trung vào việc khảo sát đầy đủ các yếu tố ảnh hưởng và lựa chọn các điều kiện phù hợp để hoạt hóa quặng đuôi bauxite thành chất hấp phụ xử lý nước thải. Quá trình hoạt hóa có các yếu tố ảnh hưởng chính là lượng axit, nhiệt độ hoạt hóa, thời gian hoạt hóa, nhiệt độ nung và thời gian nung đều được khảo sát để chế tạo vật liệu hấp phụ có dung lượng hấp phụ cao. Đồng thời, nghiên cứu sử dụng tối ưu hóa thực nghiệm để xác định điều kiện phù hợp là điểm khác biệt với các nghiên cứu khác.

Phương pháp đáp ứng bề mặt được sử dụng để tối ưu hóa thực nghiệm, phương pháp này được sử dụng rộng rãi cho thiết kế thử nghiệm, xây dựng mô hình, đánh giá tham số và tìm kiếm điều kiện tối ưu cho các phản ứng mong muốn; nó giúp giảm bớt số lần chạy thử nghiệm và bản đồ bề mặt phản hồi của nó có thể được sử dụng để xác định các biến phản hồi tối ưu [15]. Trong nghiên cứu này, thiết kế thí nghiệm kiểu Box-Behken được sử dụng cho phương pháp tối ưu hóa đáp ứng bề mặt. Thiết kế Box-Behnken phổ biến trong nghiên cứu vì đây là thiết kế kinh tế và chi yêu cầu ba cấp độ cho mỗi yếu tố là - 1, 0, 1 [15]. Minh họa cho thiết kế thí nghiệm Box-Behnken 3 yếu tố được trình bày trên Hình 1.



Hình 1. Minh họa cho trường hợp thiết kế kiểu Box-Behnken 3 yếu tố.

## 2. NGUYÊN LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

### 2.1. Nguyên liệu

Quặng thô tại mỏ bauxite Bảo Lộc - Lâm Đồng sau khi khai thác từ mỏ được đưa vào hệ thống tuyển rửa để thu hồi quặng tinh, đây là nguyên liệu sử dụng để sản xuất nhôm, phần quặng đuôi thải bỏ được chứa trong các hồ lớn để tách bỏ nước và chưa được tận thu cho mục đích khác. Mẫu quặng đuôi lấy tại đây là đối tượng nghiên cứu của đề tài.

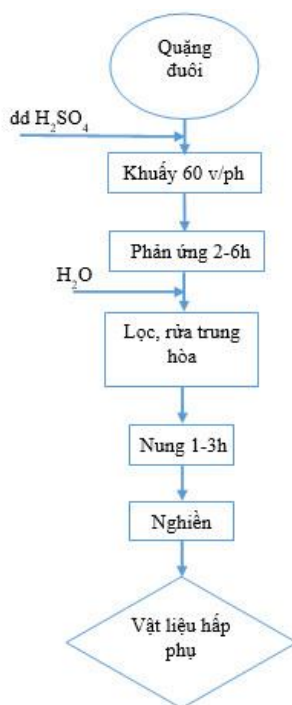
Mẫu quặng đuôi ban đầu được xử lý sơ bộ bằng cách sấy ở nhiệt độ 105-110 °C đến khi đạt khối lượng không đổi, nghiền nhỏ với kích thước <0,5 mm dùng cho các khảo sát trong nghiên cứu này.

### 2.2. Phương pháp nghiên cứu

#### 2.2.1. Phương pháp hoạt hóa

Quặng đuôi được hoạt hóa để loại bỏ tạp chất trả lại cấu trúc không gian xốp của vật liệu nhằm làm tăng hoạt tính xúc tác, khả năng hấp phụ của vật liệu theo quy trình trình bày ở Hình 1. Quặng đuôi được hoạt hóa bằng cả phương pháp hóa học và vật lý để chế tạo vật liệu hấp phụ [11, 14]. Đầu tiên, sử dụng axit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2M theo tỷ lệ lỏng rắn (2-6 mL/g), khuấy đều dung dịch và gia nhiệt từ 75-95 °C trong khoảng thời gian từ 2-6 giờ để hòa tan các tạp chất có trong khung xốp, loại bớt các kim loại kiềm, kiềm thổ có trong mạng tinh thể tạo thành hệ thống lỗ xốp mới hoặc phá hủy cấu trúc cũ (hoạt hóa bằng kiềm) để hình thành cấu

trúc mới xốp hơn. Quặng đuôi sau khi hoạt hóa bằng axit được tiến hành lọc, rửa mẫu nhiều lần cho đến khi mẫu được trung hòa (thử pH nước rửa lọc pH 7). Mẫu vật liệu sau đó được đem đi nung ở nhiệt độ từ 350-550 °C trong thời gian từ 1-3 giờ nhằm loại bỏ nước tự do, nước liên kết và phân hủy các hợp chất hữu cơ có trong khung xốp của vật liệu, làm tăng diện tích bề mặt riêng, gia tăng kích thước lỗ xốp và tăng độ bền cơ học. Mẫu vật liệu sau nung được nghiền mịn và rây < 0,3 mm. Sản phẩm thu được cuối cùng là vật liệu hấp phụ ứng dụng để xử lý nước thải.



Hình 2. Quy trình hoạt hóa quặng đuôi bauxite thành vật liệu hấp phụ

### 2.2.2. Phương pháp tối ưu hóa thực nghiệm

Chọn khoảng biến thiên của các yếu tố ảnh hưởng nêu trên và quy đổi về giá trị biến mã để thực hiện loạt thí nghiệm tối ưu hóa như bảng sau:

Bảng 1. Giá trị biến mã tương ứng với các biến thực của các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình hoạt hóa

Biến thực	Đơn vị	Giá trị biến mã tương ứng		
		-1	0	+1
Lượng axit thêm vào (A)	mL/g	2	4	6
Thời gian hoạt hóa (B)	giờ	2	4	6
Nhiệt độ nung (C)	°C	350	450	550
Thời gian nung (D)	giờ	1	2	3

Bố trí kế hoạch làm thực nghiệm tối ưu hóa theo phương trình của Box-Behnken bằng phần mềm Design Expert 11 đã lựa chọn ngẫu nhiên được 27 thí nghiệm cần thực hiện tương ứng với các giá trị biến mã và quy đổi ra biến thực để tiến hành thí nghiệm như Bảng 2.

*Bảng 2. Giá trị biến thực tương ứng tiến hành thí nghiệm*

TT	Giá trị biến mã				Giá trị biến thực			
	Yếu tố A	Yếu tố B	Yếu tố C	Yếu tố D	A: Lượng axit (mL/g)	B: Thời gian phản ứng (giờ)	C: Nhiệt độ nung (°C)	D: Thời gian nung (giờ)
1	0	0	-1	1	4	4	350	3
2	0	0	0	0	4	4	450	2
3	1	0	0	1	6	4	450	3
4	0	1	1	0	4	6	550	2
5	1	0	0	-1	6	4	450	1
6	0	-1	0	-1	4	2	450	1
7	-1	1	0	0	2	6	450	2
8	0	0	0	0	4	4	450	2
9	0	0	1	-1	4	4	550	1
10	-1	0	0	-1	2	4	450	1
11	1	1	0	0	6	6	450	2
12	0	-1	-1	0	4	2	350	2
13	0	0	-1	-1	4	4	350	1
14	0	0	0	0	4	4	450	2
15	0	-1	0	1	4	2	450	3
16	0	-1	1	0	4	2	550	2
17	0	0	1	1	4	4	550	3
18	-1	0	1	0	2	4	550	2
19	0	1	0	-1	4	6	450	1
20	-1	-1	0	0	2	2	450	2
21	1	-1	0	0	6	2	450	2
22	1	0	1	0	6	4	550	2
23	0	1	0	1	4	6	450	3
24	0	1	-1	0	4	6	350	2
25	-1	0	-1	0	2	4	350	2
26	-1	0	0	1	2	4	450	3
27	1	0	-1	0	6	4	350	2

### *2.2.3. Phương pháp xác định dung lượng hấp phụ*

Vật liệu này được ứng dụng để hấp phụ ion phosphate trong nước với các yếu tố ảnh hưởng cố định gồm pH 7, lượng chất hấp phụ 4 g/L trong thời gian 60 phút [11], dung lượng hấp phụ của các mẫu vật liệu hoạt hóa ở các điều kiện khác nhau được so sánh với các

nguyên cứu hoạt hóa khác để đánh giá khả năng hấp phụ của loại vật liệu này. Công thức tính dung lượng hấp phụ như sau [11]:

$$Q_p = \frac{(C_v - C_r) * V}{m} \quad (1)$$

Trong đó:  $Q_p$ : Dung lượng hấp phụ phosphate;  $C_v$ : Nồng độ phosphate trong nước thải trước khi hấp phụ (mgP/L);  $C_r$ : Nồng độ phosphate trong nước thải sau khi hấp phụ (mgP/L);  $V$ : Thể tích nước thải (L);  $m$ : Khối lượng vật liệu hấp phụ (g).

#### 2.2.4. Phương pháp xác định diện tích bề mặt riêng BET

Diện tích bề mặt riêng của vật liệu được xác định bằng cách hấp phụ khí  $N_2$  ở nhiệt độ  $N_2$  lỏng (-195,8 °C hay 77 K) và dùng phương trình BET để xử lý kết quả. Mẫu được kiểm nghiệm bằng thiết bị đo BET NOVA 2200e. Phương trình BET tổng quát dựa trên cơ sở hấp phụ đa phân tử. Thực tế cho thấy phương trình BET tuyến tính trong vùng X từ 0,05 – 0,3.

$$S_s = \frac{S_o * V_m}{W} (cm^2 / g) \quad (2)$$

Trong đó:  $S_s$  : Diện tích bề mặt riêng của mẫu ( $cm^2/g$ );  $S_o$  : Diện tích bề mặt của  $1cm^3$  khí  $N_2$  cần để hình thành đơn lớp;  $V_m$  : Thể tích khí để hình thành đơn lớp khí hấp phụ ( $cm^3$ );  $W$  : Khối lượng mẫu (g).

### 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

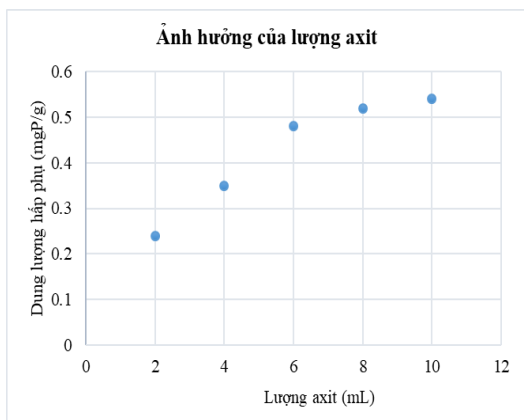
#### 3.1. Khảo sát sơ bộ các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình hoạt hóa

Các yếu tố chính ảnh hưởng đến quá trình hoạt hóa quặng đuôi thành vật liệu hấp phụ bao gồm lượng axit (mL/g), nhiệt độ hoạt hóa (°C), thời gian hoạt hóa (giờ), nhiệt độ nung (°C), thời gian nung (giờ). Các yếu tố này được khảo sát sơ bộ nhằm lựa chọn khoảng biến thiên để tối ưu hóa quá trình, khảo sát sơ bộ được thực hiện bằng cách thay đổi 1 yếu tố và cố định các yếu tố khác (điều kiện cố định ghi chú ở dưới mỗi đồ thị), kết quả được trình bày trong Hình 3.

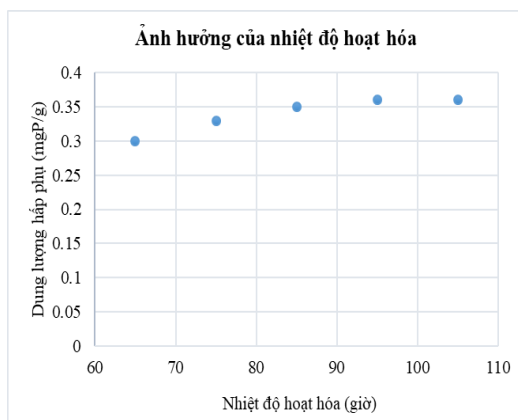
Kết quả khảo sát sơ bộ cho thấy, lượng axit sử dụng càng nhiều thì dung lượng hấp phụ phosphate càng tăng. Axit sẽ hòa tan các chất bẩn trong cấu trúc quặng đuôi và một phần các oxit để tăng diện tích bề mặt hấp phụ, khi lượng axit sử dụng tăng thì diện tích bề mặt riêng tăng nên dung lượng hấp phụ càng lớn, nhưng khi tiếp tục tăng cao lượng axit thì các oxit bị hòa tan càng nhiều, các oxit này cũng có tác dụng hấp phụ khi tạo phản ứng hóa học với các ion ô nhiễm. Do đó, khoảng khảo sát sơ bộ được lựa chọn là lượng axit sử dụng từ 2-6 mL/g.

Với yếu tố ảnh hưởng là nhiệt độ hoạt hóa thì nhiệt độ càng tăng dẫn đến dung lượng hấp phụ phosphate cũng tăng theo. Tuy nhiên, nhiệt độ ảnh hưởng không đáng kể, chỉ tăng thêm 0,03 mgP/g khi nhiệt độ tăng từ 65 đến 75 °C, tăng thêm 0,01 mgP/g khi nhiệt độ tăng đến 85 °C, còn trên 85 °C thì gần như không thay đổi. Do đó, nhiệt độ hoạt hóa được lựa chọn cố định tại 85 °C cho các khảo sát tiếp theo mà không cần khảo sát tối ưu để có thể giảm bớt số yếu tố cần khảo sát, giảm số thí nghiệm, việc tính toán phương trình sẽ dễ dàng hơn và độ chính xác vẫn không bị ảnh hưởng.

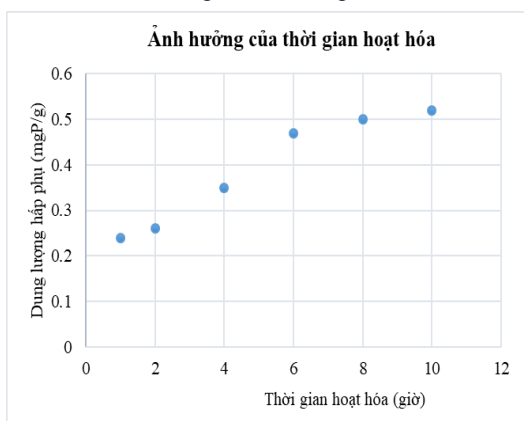
Sự ảnh hưởng của thời gian hoạt hóa cho thấy thời gian càng tăng thì dung lượng hấp phụ sẽ tăng theo. Tuy nhiên, dung lượng chỉ tăng nhanh trong khoảng thời gian ban đầu, trên 6 giờ thì dung lượng tăng không đáng kể. Do đó, khoảng khảo sát sơ bộ được lựa chọn là thời gian hoạt hóa từ 2 đến 6 giờ.



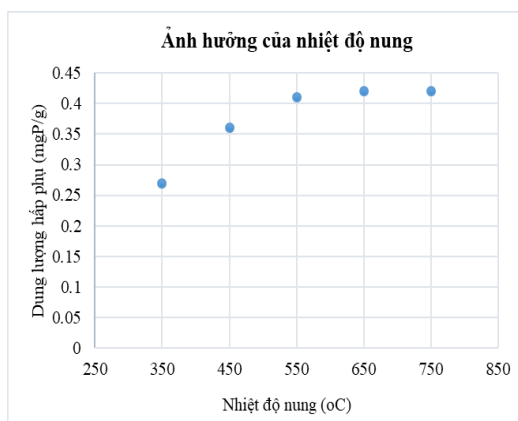
Hoạt hóa hóa học: 90 °C, 4 giờ;  
Nung: 450 °C, 2 giờ.



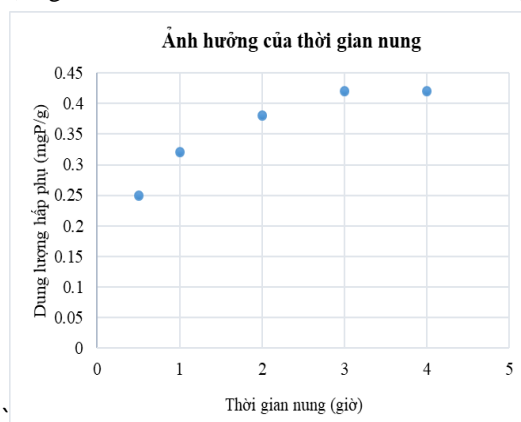
Hoạt hóa hóa học: lượng axit: 4 mL/g, 4 giờ;  
Nung: 450 °C, 2 giờ.



Hoạt hóa hóa học: lượng axit: 4 mL/g, 85 °C;  
Nung: 450 °C, 2 giờ.



Hoạt hóa hóa học: lượng axit: 4 mL/g, 85 °C, 4 giờ;  
Nung: 2 giờ.



Hoạt hóa hóa học: lượng axit: 4 mL/g, 85 °C, 4 giờ; Nung: 450 °C.

Hình 3. Kết quả khảo sát sơ bộ ảnh hưởng của các yếu tố đến dung lượng hấp phụ

Theo kết quả khảo sát, nhiệt độ nung càng cao thì dung lượng hấp phụ sẽ tăng theo. Tuy nhiên, dung lượng chỉ tăng nhanh trong khoảng nhiệt độ 350-550 °C, còn trên 550 °C thì dung lượng không thay đổi. Do đó, khoảng khảo sát sơ bộ được lựa chọn là nhiệt độ nung từ 350 đến 550 °C.

Với thời gian nung càng cao thì dung lượng hấp phụ sẽ tăng theo. Tuy nhiên, dung lượng chỉ tăng nhanh trong khoảng thời gian từ 0,5 đến 3 giờ còn trên 3 giờ thì dung lượng không thay đổi. Do đó, khoảng khảo sát sơ bộ được lựa chọn là thời gian nung từ 1 đến 3 giờ.

Như vậy, các yếu tố ảnh hưởng và khoảng khảo sát được lựa chọn để tối ưu hóa quá trình hoạt hóa là: lượng axit thêm vào: 2-6 mL/g; thời gian hoạt hóa: 2-6 giờ; nhiệt độ nung: 350-550 °C; thời gian nung: 1-3 giờ.

### 3.2. Xây dựng phương trình hồi quy hoạt hóa vật liệu hấp phụ

Quặng đuôi trước khi hoạt hóa có dung lượng hấp phụ phosphate là 0,22 mgP/g. Quá trình hoạt hóa gồm hoạt hóa hóa học và vật lý nhằm mục đích tăng khả năng hấp phụ của vật liệu. Thực hiện lặp lại 3 lần mỗi thí nghiệm ở Bảng 2, tính giá trị trung bình và đã kiểm tra sai số đều nhỏ hơn 5%. Kết quả thu được các giá trị hiệu suất hấp phụ phosphate trình bày như Bảng 3.

Bảng 3. Hiệu suất hấp phụ phosphate các thí nghiệm tối ưu hóa quá trình hoạt hóa bằng phần mềm Design Expert 11

STT	Yếu tố 1	Yếu tố 2	Yếu tố 3	Yếu tố 4	Hàm đáp ứng
	A: Lượng axit (mL/g)	B: Thời gian phản ứng (giờ)	C: Nhiệt độ nung (°C)	D: Thời gian nung (giờ)	Dung lượng hấp phụ (mg/g)
1	4	4	350	3	0,56 ± 0,01
2	4	4	450	2	0,33 ± 0,01
3	6	4	450	3	0,54 ± 0,01
4	4	6	550	2	0,58 ± 0,01
5	6	4	450	1	0,36 ± 0,01
6	4	2	450	1	0,11 ± 0,005
7	2	6	450	2	0,5 ± 0,01
8	4	4	450	2	0,34 ± 0,01
9	4	4	550	1	0,54 ± 0,01
10	2	4	450	1	0,16 ± 0,005
11	6	6	450	2	0,5 ± 0,01
12	4	2	350	2	0,12 ± 0,005
13	4	4	350	1	0,02 ± 0,005
14	4	4	450	2	0,35 ± 0,01
15	4	2	450	3	0,29 ± 0,01
16	4	2	550	2	0,28 ± 0,01
17	4	4	550	3	0,32 ± 0,01
18	2	4	550	2	0,33 ± 0,01
19	4	6	450	1	0,41 ± 0,01
20	2	2	450	2	0,03 ± 0,005
21	6	2	450	2	0,4 ± 0,01
22	6	4	550	2	0,53 ± 0,01
23	4	6	450	3	0,59 ± 0,01
24	4	6	350	2	0,42 ± 0,01
25	2	4	350	2	0,17 ± 0,005
26	2	4	450	3	0,34 ± 0,01
27	6	4	350	2	0,37 ± 0,01



Kết quả kiểm định cho thấy các giá trị P (P-value) < 0,05 và sự không phù hợp (Lack of fit) không có ý nghĩa đáng kể, các giá trị R<sup>2</sup> dự đoán và thực tế đều chênh lệch < 0,2. Như vậy, nghiên cứu đã xây dựng được phương trình có ý nghĩa thống kê và có thể sử dụng để xác định hiệu suất hấp phụ ở các điều kiện khác nhau cũng như lựa chọn điều kiện phù hợp để đạt hiệu suất hấp phụ theo mong muốn.

Xử lý các kết quả với phần mềm Design Expert 11 cho phương trình quan hệ đa thức bậc nhất sau đây giữa hiệu suất hấp phụ (%) và các yếu tố ảnh hưởng như sau:

$$\text{Dung lượng hấp phụ} = 0,35 + 0,1A + 0,15B + 0,08C + 0,09D - 0,09AB - 0,19CD \quad (3)$$

*Bảng 4.* Kết quả phân tích thống kê của phần mềm Design Expert cho phương trình hiệu suất hấp phụ

Thông số	Giá trị	Đánh giá
Giá trị P	0,0001	Có ý nghĩa
Sự không phù hợp (Lack of fit)	0,5411	Không ý nghĩa
R <sup>2</sup> thực tế	0,9957	Chênh lệch <0,2
R <sup>2</sup> dự đoán	0,9930	

### 3.3. Tối ưu hóa các điều kiện hoạt hóa vật liệu hấp phụ

Sử dụng phương trình quan hệ đa thức bậc nhất giữa hiệu suất hấp phụ và các yếu tố ảnh hưởng, phần mềm Design Expert 11 đã biểu diễn ảnh hưởng tương tác của các cặp yếu tố ảnh hưởng đến hiệu suất hấp phụ như ở Hình 4. Sau đó, phương trình tiếp tục biểu diễn ảnh hưởng đồng thời của 3 yếu tố đến hiệu suất hấp phụ ở Hình 5 để làm cơ sở xác định được các điều kiện phù hợp để hấp phụ theo Hình 6.

Điều kiện thích hợp để vật liệu có dung lượng hấp phụ phosphate cao là lượng axit thêm vào 4,7 mL/g, thời gian phản ứng trong 5,7 giờ, sau đó tiến hành nung ở nhiệt độ 535 °C trong thời gian nung là 1,37 giờ. Ở các điều kiện này thì dung lượng hấp phụ phosphate đạt 0,599 mg/g. Đây là các kết quả được tính toán từ phương trình mô phỏng do phần mềm Design Expert 11 thực hiện.

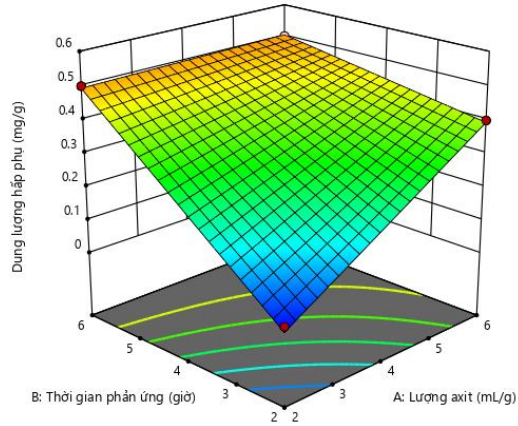
Để kiểm tra sự chính xác của kết quả tính toán thì các điều kiện này đã được sử dụng để lặp lại 3 lần các thí nghiệm thực tế và kết quả cho thấy hiệu suất hấp phụ đều có giá trị chênh lệch không quá 5% so với kết quả tính toán được từ phương trình (3). Như vậy, một lần nữa khẳng định phương trình tối ưu đã xây dựng có ý nghĩa thống kê và có thể sử dụng để tính toán hiệu suất.

Design-Expert® Software  
Factor Coding: Actual

Dung lượng hấp phụ (mg/g)  
● Design points above predicted value  
○ Design points below predicted value  
0.02 0.59

X1 = A: Lượng axit  
X2 = B: Thời gian phản ứng

Actual Factors  
C: Nhiệt độ nung = 450  
D: Thời gian nung = 2

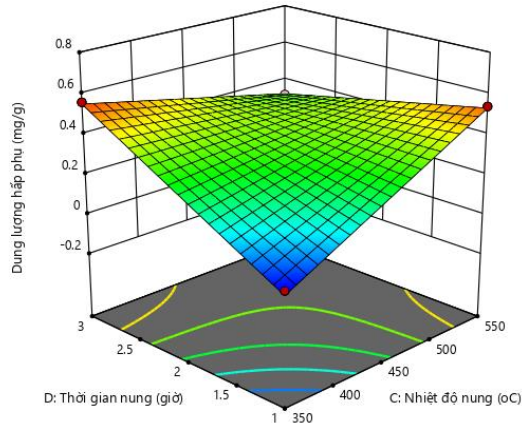


Design-Expert® Software  
Factor Coding: Actual

Dung lượng hấp phụ (mg/g)  
● Design points above predicted value  
○ Design points below predicted value  
0.02 0.59

X1 = C: Nhiệt độ nung  
X2 = D: Thời gian nung

Actual Factors  
A: Lượng axit = 4  
B: Thời gian phản ứng = 4

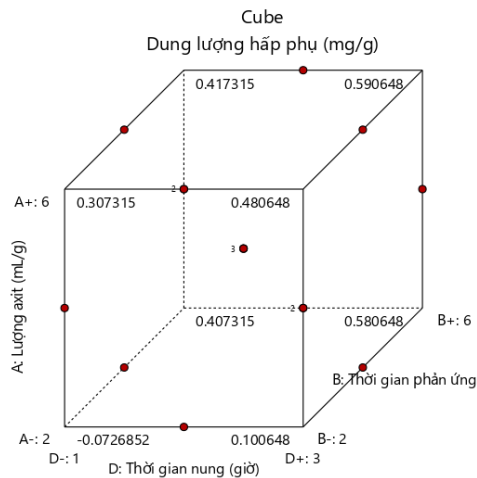


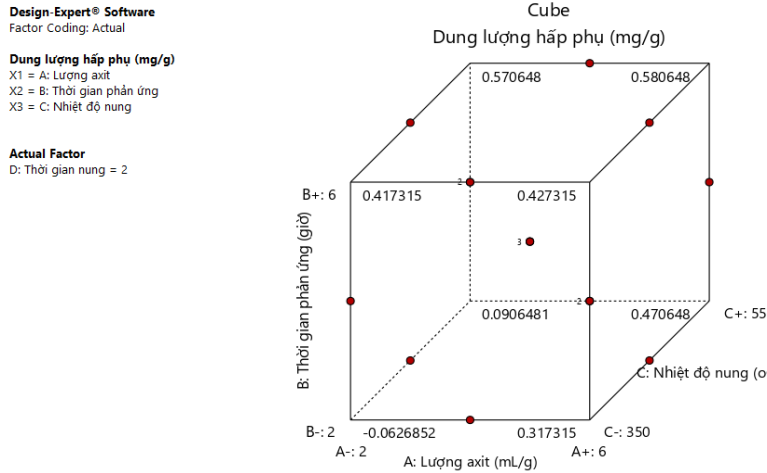
Hình 4. Mô hình 3D biểu diễn ảnh hưởng tương tác của một số cặp yếu tố đến hiệu suất hấp phụ

Design-Expert® Software  
Factor Coding: Actual

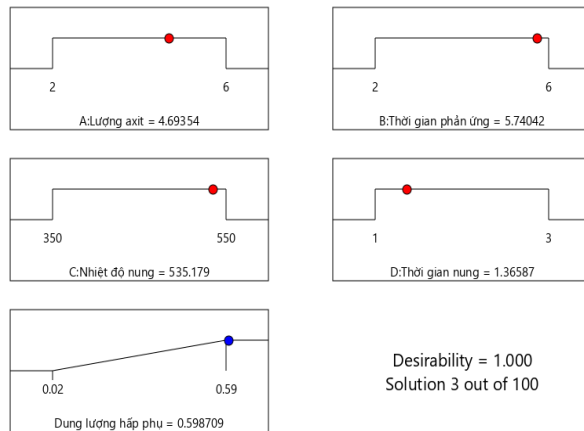
Dung lượng hấp phụ (mg/g)  
X1 = D: Thời gian nung  
X2 = A: Lượng axit  
X3 = B: Thời gian phản ứng

Actual Factor  
C: Nhiệt độ nung = 450





Hình 5. Mô hình 3D biểu diễn ảnh hưởng của các yếu tố đến dung lượng hấp phụ phosphate



Hình 6. Kết quả điều kiện thích hợp hoạt hóa quặng đolomit

So sánh dung lượng hấp phụ của vật liệu trước (0,24 mgP/g) và sau khi hoạt hóa (0,598 mgP/g) cho thấy hiệu quả đáng kể của quá trình hấp phụ, các điều kiện thích hợp đã giúp dung lượng hấp phụ của vật liệu tăng 2,5 lần. Nồng độ phosphate ban đầu sử dụng là 24 mg/L và nồng độ còn lại sau khi hấp phụ là 9,05 mg/L, so sánh với QCVN 14:2008/BTNMT [16] giới hạn phosphate trong nước thải loại A là 6 mg/L, loại B là 10 mg/L, vậy vật liệu hấp phụ có triển vọng ứng dụng xử lý nước thải ô nhiễm do phosphate để đạt QCVN loại B, muốn đạt loại A thì cần nghiên cứu thêm về điều kiện thích hợp ảnh hưởng đến quá trình hấp phụ, động học hấp phụ cũng như có thể khảo sát hấp phụ nhiều bậc.

Theo một nghiên cứu hoạt hóa bùn đỏ làm chất hấp phụ, vật liệu được xử lý bằng axit HCl cho thấy khả năng hấp phụ cao hơn HNO<sub>3</sub>, dung lượng hấp phụ đạt 0,58 mgP/g ở pH 5,5 và 40 °C [14]. Cũng theo nghiên cứu này động học hấp phụ phosphate trên bùn đỏ đã hoạt hóa phù hợp với đường đẳng nhiệt Freundlich hơn Langmuir. So sánh với kết quả nghiên cứu của đề tài cho thấy, dung lượng hấp phụ của vật liệu đã hoạt hóa chênh lệch không đáng kể.

Do đó, việc sử dụng quặng đolomit bauxite để làm vật liệu hấp phụ phosphate trong nước, trong lúc còn có các vật liệu khác có thể hấp phụ P rất tốt lại thân thiện với môi trường là do đề tài định hướng tận thu một loại chất thải, giúp giải quyết vấn đề phát sinh khối lượng lớn quặng đolomit ở các mỏ khai thác. Mặt khác, sau khi hoạt hóa, sản phẩm không chỉ hấp phụ

phosphate mà còn có khả năng hấp phụ các chất khác như crom(VI), florua, chất màu [11]. Như vậy, quặng đuôi là vật liệu có tiềm năng ứng dụng làm chất hấp phụ xử lý nước ô nhiễm đem lại ý nghĩa môi trường và kinh tế.

### 3.4. Kiểm tra sản phẩm đã hoạt hóa

Vật liệu hấp phụ được đem đi kiểm tra diện tích bề mặt riêng của vật liệu trước và sau khi hoạt hóa.

Bảng 5. Kết quả đo BET mẫu quặng đuôi trước và sau hấp phụ

Mẫu	Diện tích bề mặt riêng (m <sup>2</sup> /g)
Quặng đuôi ban đầu	65,58 ± 1,35
Quặng đuôi sau hoạt hóa	220,15 ± 2,50

Bảng 6. Diện tích bề mặt riêng của một số chất hấp phụ

Chất	Diện tích bề mặt riêng (m <sup>2</sup> /g)
Keo nhôm	170 - 200 [17]
Silicagel	300 - 750 [17] 200 - 600 [18]
Than hoạt tính	500 - 1500 [18]

Kết quả đo bề mặt riêng bằng phương pháp BET của quặng đuôi sau khi hoạt hóa lớn hơn nhiều so với trước khi hoạt hóa chứng tỏ quá trình hoạt hóa quặng đuôi đã có hiệu quả, làm khả năng hấp phụ của quặng đuôi tốt hơn. Quá trình nung đã loại bớt các tạp chất hữu cơ có trong quặng đuôi, quá trình hoạt hóa bằng axit đã tách bớt một lượng nhôm và sắt ra khỏi cấu trúc quặng đuôi, điều này tạo ra bề mặt thông thoáng và làm tăng kích thước mao quản, diện tích bề mặt riêng của quặng đuôi. So sánh với một số chất hấp phụ khác, tuy diện tích bề mặt riêng của quặng đuôi không lớn bằng nhưng hiệu quả hấp phụ phosphate đã đạt QCVN, nguyên nhân là do quá trình hoạt hóa đã tạo các tâm axit giúp bắt giữ phosphate, ngoài ra trong bùn còn có 1 lượng Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> và Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> có tác động hỗ trợ cho quá trình hấp phụ.

## 4. KẾT LUẬN

Mô hình hồi quy có ý nghĩa thống kê đã được xây dựng, các điều kiện thích hợp để hoạt hóa quặng đuôi thành chất hấp phụ đã được xác định. Để chế tạo vật liệu hấp phụ thì điều kiện thích hợp là lượng axit thêm vào 4,7 mL/g, thời gian phản ứng trong 5,7 giờ, sau đó tiến hành nung ở nhiệt độ 535 °C trong thời gian nung là 1,37 giờ. Sản phẩm có khả năng ứng dụng làm chất hấp phụ xử lý nước thải, thử nghiệm cho thấy dung lượng hấp phụ phosphate đạt 0,599 mgP/g, nước thải sau xử lý đạt QCVN 14:2008/BTNMT. Như vậy, nghiên cứu đã đề xuất giải pháp cụ thể để tận dụng quặng đuôi thành vật liệu xử lý môi trường nên vừa có ý nghĩa kinh tế, vừa giải quyết vấn đề cấp bách về mặt môi trường.

## TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Paramguru R. K., Rath P. C., Misra V. N. - Trends in red mud utilization - A review, Mineral Processing & Extractive Metall **26** (1) (2004) 1-29.
2. Kong X., Li M., Hartley W., Wu C., Li X. and Li Y. - Acid transformation of bauxite residue: Conversion of its alkaline characteristics, Journal of Hazardous Materials **324** (Pt B) (2017) 382-390.
3. Ajay S Verma, Narendra M Suri and Suman Kant. - Applications of bauxite residue: A mini-review, Waste Management & Research **35** (10) (2017) 999-1012.
4. Gelencser A., Kovats N., Turoczi B., Rostasi A., Hoffer A., Imre K., Nyiro-Kosa I., Csakberenyi-Malasics D., Toth A., Czitrovsky A., Nagy A., Nagy S., Acs A., Kovacs

- A., Ferincz A., Hartyani Z., Posfai M. - The red mud accident in Ajka (Hungary): Characterization and potential health effects of fugitive dust, *Environmental Science and Technology* **45** (4) (2011) 1608-1615.
5. Power G., Grafe M., Klauber C. - Bauxite residue issues: I. Current management, disposal and storage practices, *Hydrometallurgy* **108** (1-2) (2011) 33-45.
  6. Chenna Rao Borra, Yiannis Pontikes, Koen Binnemans, Tom Van Gerven. - Leaching of rare earths from bauxite residue (red mud), *Minerals Engineering* **76** (2015) 20-27.
  7. Nilza Smith, Vernon E. Buchanan, Gossett Oliver. - The potential application of red mud in the production of castings, *Materials Science and Engineering* **420** (1-2) (2006) 250-253.
  8. Quyết định số 167/2007/QĐ-TTg của Thủ tướng Chính phủ phê duyệt Quy hoạch phân vùng thăm dò, khai thác, chế biến, sử dụng quặng bauxite giai đoạn 2007-2015, có xét đến năm 2025.
  9. Lê Quang Huy, Nguyễn Tuấn Khanh - Nghiên cứu tổng hợp vật liệu lọc xúc tác từ bùn thải quặng đuôi của quá trình tuyển rửa quặng bauxite, *Kỷ yếu Hội nghị khoa học và Công nghệ lần thứ 11, Trường Đại học Bách khoa TP.HCM* (2009).
  10. Nguyễn Trung Minh - Hạt vật liệu chế tạo từ bùn đỏ bauxite Bảo Lộc và định hướng ứng dụng trong xử lý ô nhiễm nước thải, *Tạp chí Khoa học Trái đất* **33** (2) (2011) 231-237.
  11. Vũ Xuân Minh - Nghiên cứu hoạt hóa bùn đỏ để hấp phụ một số anion ô nhiễm trong môi trường nước, *Luận án Tiến sĩ, Viện Hàn lâm KH&CN Việt Nam* (2017).
  12. Vũ Đức Lợi - Nghiên cứu công nghệ sản xuất thép và vật liệu xây dựng không nung từ nguồn thải bùn đỏ trong quá trình sản xuất nhôm tại Tây Nguyên, *Báo cáo đề tài TN3/T29, Viện Hóa học* (2014).
  13. Trần Thị Ngọc Mai, Trần Thị Thúy Nhân, Nguyễn Thị Thủy - Nghiên cứu chiết tách hỗn hợp phen keo tụ từ quặng đuôi bauxite tại mỏ Bảo Lộc, Lâm Đồng, *Tạp chí Khoa học Công nghệ và Thực phẩm* **18** (1) (2019) 74-82.
  14. Weiwei Huang, Shaobin Wang, Zhonghua Zhu, Li Li, Xiangdong Yao, Victor Rudolph, Fouad Haghseresht - Phosphate removal from wastewater using red mud, *Journal of Hazardous Materials* **158** (1) (2008) 35 - 42.
  15. Raymond H. Myers, Douglas C. Montgomery, Christine M. Anderson-Cook. - *Response surface methodology: process and product optimization using designed experiments*, Wiley (2016) 325-349.
  16. QCVN 14:2008/BTNMT - Quy chuẩn kỹ thuật quốc gia về nước thải sinh hoạt, Hà Nội (2008).
  17. Nguyễn Văn Phước, Nguyễn Thị Thanh Phượng - *Kỹ thuật xử lý chất thải công nghiệp*, NXB Xây dựng (2006) 60-61.
  18. Trần Ngọc Chân - Ô nhiễm không khí và xử lý khí thải, *Tập 3: Lý thuyết tính toán và xử lý khí độc hại*, NXB Khoa học và Kỹ thuật, Hà Nội (2001) 66-68.

## ABSTRACT

### ACTIVATING BAUXITE TAILINGS FROM BAO LOC, LAM DONG MINE TO USE AS ADSORBENT MATERIALS

Tran Thi Ngoc Mai\*, Tran Thi Thuy Nhan  
*Ho Chi Minh City University of Food Industry*  
\*Email: maittn@hufi.edu.vn

This study aims to optimize the activating process of bauxite tailings from Bao Loc, Lam Dong mine. Chemical and physical activation were occurred, sulfuric acid ( $H_2SO_4$ ) 2M was introduced to remove impurities in the structure of bauxite tailings and high temperature was used to form porous structure to match with high surface area requirements of the adsorbent. Response surface methodology (RSM) was employed to test the determinant parameters, including acid amount, activating time, heating temperature and time. Experiment designs and regression models were performed by Design Expert 11 software and the results indicated that models were quite compatible to experimental data and the correlation coefficient  $R^2$  reached to 0.99. Results showed that acid amount at 4,7 mL/g, activating time at 5,7 hours, heating temperature at 535 °C in 1,37 hours are the optimal condition for activating process. The product is used for phosphate adsorption, the adsorption capacity reaches 0.599 mgP/g. This study suggested the way to use bauxite tailings as an adsorbent in wastewater treatment, having both environmental significance and economic value.

*Keywords:* Bauxite, adsorption, activation, tailings, optimization.